



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 48 511 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
F 01 N 3/025

⑦ Aktenzeichen: 100 48 511.1
⑧ Anmeldetag: 29. 9. 2000
④ Offenlegungstag: 18. 4. 2002

DE 100 48 511 A 1

⑦ Anmelder:
OMG AG & Co. KG, 63457 Hanau, DE

⑦ Erfinder:
Schäfer-Sindlinger, Adolf, Dr., 60488 Frankfurt, DE;
Pfeifer, Marcus, Dr., 42719 Solingen, DE; Hackbarth,
Ulrich, 67133 Maxdorf, DE; Müller, Wilfried, 61184
Karben, DE; Lox, Egbert, Dr., 63457 Hanau, DE;
Kreuzer, Thomas, Dr., 61184 Karben, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

DE	32 32 729 C2
DE	41 17 676 A1
DE	41 15 380 A1
DE	39 22 910 A1
DE	34 07 172 A1
DE	31 41 713 A1
US	60 23 928
US	57 58 496
US	51 00 632
US	48 49 399
US	47 92 436
US	45 10 265

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

④ **Verfahren zur Verminderung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Partikel im mageren Abgas von Verbrennungsmotoren**

⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln im mageren Abgas eines Verbrennungsmotors unter Verwendung eines Partikelfilters, wobei die Rußpartikel eine Rußzündtemperatur T_z aufweisen und das Partikelfilter von Zeit zu Zeit durch Anheben der Temperatur des Partikelfilters über die Rußzündtemperatur und Verbrennen der Rußpartikel regeneriert wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das Partikelfilter mit einer katalytischen Beschichtung versehen ist, die sowohl eine die Zündtemperatur T_z des Rußes vermindernde Komponente als auch eine Komponente für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen enthält, wobei die Temperatur des Filters bei Erreichen eines vorgebbaren Abgasgedruckes durch Verbrennen von zusätzlichem Kraftstoff an der katalytischen Beschichtung auf die für die Zündung der Rußverbrennung notwendige Temperatur erhöht wird.

DE 100 48 511 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln aus dem mageren Abgas eines Verbrennungsmotors unter Verwendung eines Partikelfilters.

5 **[0002]** Partikelfilter sind in der Lage, Rußpartikel aus dem mageren Abgas von Verbrennungsmotoren herauszufiltern und so deren Ausstoß in die Atmosphäre zu verhindern. Dabei finden verschiedene Filterkonzepte ihren Einsatz, wie zum Beispiel Wandflußfilter, Filter aus keramischen Fasern oder keramische oder metallische Schäume sowie Filter aus Drahtgeflechten. Damit können Filtrationsgrade von deutlich über 95% erzielt werden.

10 **[0003]** Die eigentliche Schwierigkeit besteht aber nicht in der Filtration der Rußpartikel, sondern in der Regeneration der eingesetzten Filter. Kohlenstoffruß verbrennt erst bei Temperaturen von etwa 600°C. Diese Temperaturen werden aber zum Beispiel von modernen Dieselmotoren im allgemeinen nur bei Vollast erreicht. Daher sind zusätzliche, unterstützende Maßnahmen zur Oxidation der aus dem Abgas abgetrennten Rußpartikel notwendig.

15 **[0004]** Man unterscheidet zwischen aktiven und passiven Maßnahmen: Bei den aktiven Maßnahmen wird die Temperatur des Filters beispielsweise durch eine elektrische Aufheizung über die zur Oxidation des Rußes notwendige Temperatur angehoben. Solche Maßnahmen sind stets mit einem Kraftstoffmehrerverbrauch verbunden. Bei den passiv eingreifenden Systemen wird zum Beispiel durch die Verwendung von metallorganischen Kraftstoffadditiven wie Ferrocen oder durch eine katalytische Beschichtung des Filters die Rußzündtemperatur abgesenkt.

20 **[0005]** Die DE 31 41 713 A1 beschreibt eine die Rußzündtemperatur herabsetzende Beschichtung, welche als aktive Substanz Silbervanadat enthält. Eine Weiterbildung dieser Erfindung wird in der DE 32 32 729 C2 beschrieben. Danach kann die die Zündtemperatur senkende Beschichtung als aktive Substanz Lithiumpentoxid, Vanadinpentoxid mit Alkalimetalloxid, ein Vanadat, ein Perrhenat oder eine Kombination dieser Substanzen enthalten.

25 **[0006]** Die DE 34 07 172 beschreibt eine Einrichtung zur Reinigung der Abgase von Dieselmotoren von oxidierbaren festen, flüssigen und gasförmigen Schadstoffen. Zu diesem Zweck enthält die Einrichtung in einem Gehäuse unmittelbar oder im Abstand hintereinander Filterelemente angeordnet, wobei mindestens ein Filterelement A, welches den die Zündtemperatur des Rußes senkenden und seinen Abbrand fördernden Katalysator trägt und mindestens ein Filterelement B, welches den die Verbrennung gasförmiger Schadstoffe fördernden Katalysator trägt, einander mehrfach abwechseln.

30 **[0007]** Koberstein et. al. beschreiben in "Einsatz von Abgasnachbehandlungseinrichtungen" (VDI-Berichte No. 559; VDI-Verlag 1985, 275-296) ein Wandflußfilter, welches eine kombinierte Beschichtung mit Zündkatalysator auf den Kanalwänden der Gaseintrittsseite und mit Oxidationskatalysator auf der Gasaustrittsseite aufweist. Die Funktion des Oxidationskatalysators ist es hierbei, die während der Filterregeneration freigesetzten Kohlenwasserstoffe zu oxidieren und damit unschädlich zu machen.

35 **[0008]** Die US 4,510,265 beschreibt ein selbstreinigendes Diesel-Partikelfilter. Das Filter ist mit einer Katalysatormischung aus einem Metall der Platingruppe und Silbervanadat versehen. Die Anwesenheit der Katalysatormischung verringert die Zündtemperatur der Dieselpartikel.

[0009] Die US 4,849,399 beschreibt ebenfalls eine Katalysatorzusammensetzung zur Herabsetzung der Zündtemperatur von Dieseldiesel. Die Zusammensetzung enthält schwefelresistente anorganische Oxide aus der Gruppe Titanoxid, Zirkonoxid, Siliciumdioxid, Aluminiumsilicat und Aluminiumoxid sowie auf dem Oxid abgeschiedene, katalytisch aktive Komponenten aus der Gruppe Platin, Palladium und Rhodium.

40 **[0010]** Gemäß der US 5,100,632 kann die Zündtemperatur von Dieseldiesel auch mit einer Katalysatorzusammensetzung vermindert werden, die ein Platingruppenmetall und ein Erdalkalimetall enthält. Insbesondere wird eine Katalysatorzusammensetzung aus Magnesiumoxid und Platin und/oder Rhodium vorgeschlagen.

45 **[0011]** Die US 5,758,496 beschreibt ein Partikel- und Abgasreinigungssystem, welches ein Partikelfilter enthält, dessen poröse Wände direkt mit einem katalytisch aktiven Metall zur Oxidation von Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen beschichtet ist. Zur Herabsetzung der Zündtemperatur des auf dem Filter abgelagerten Dieseldiesel wird dem Kraftstoff ein Additiv zugesetzt. Dieses Additiv besteht aus einer Organometallverbindung in einem flüssigen Trägermedium. Insbesondere handelt es sich bei den Organometallverbindungen um Kupfer-, Nickel- oder Cerocctoat.

50 **[0012]** Die US 5,792,436 beschreibt ein Verfahren für die Entfernung von Stickoxiden und Schwefeloxiden aus dem mageren Abgas von Verbrennungsmotoren. Hierzu werden die Abgase über eine katalysierte Falle geleitet, die eine Kombination aus einem Stickoxide und Schwefeloxide absorbierenden Material und einem Oxidationskatalysator enthält. Das absorbierende Material kann durch Erhöhen der Temperatur der Falle regeneriert werden. Zu diesem Zweck werden dem Abgasstrom während der Regenerationsphase brennbare Komponenten zugesetzt, die am Oxidationskatalysator verbrannt werden und die Temperatur der Falle auf die Desorptionstemperatur für Stickoxide und Schwefeloxide erhöhen. Geeignete Absorbiermaterialien sind Oxide, Carbonate, Hydroxide oder Mischoxide von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und Lanthan sowie Oxide des Cers, Praseodyms und Oxide von Elementen mit den Atomzahlen von 22 bis 29. Der Oxidationskatalysator besteht aus wenigstens einem Platingruppenmetall. Absorbierendes Material und Oxidationskatalysator werden in Form einer Beschichtung zum Beispiel auf einem Wabenkörper mit parallel angeordneten, frei durchströmbaren Kanälen oder auf kugel- oder tablettenförmigen Tragkörpern aufgebracht, die in einer Schüttung angeordnet sind.

60 **[0013]** Die US 6,023,928 beschreibt ein Verfahren zur gleichzeitigen Verminderung der im Abgas eines Dieselmotors enthaltenen Rußpartikel, unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid. Das Verfahren setzt ein mit Platin katalysiertes Partikelfilter in Kombination mit einem cerhaltigen Kraftstoffadditiv ein, um die Zündtemperatur des Rußes herabzusetzen.

65 **[0014]** Die Absenkung der Rußzündtemperatur durch eine Rußzündbeschichtung oder durch ein Kraftstoffadditiv ist im allgemeinen nicht in der Lage, eine Regeneration des Filters auch bei niedrigen Lastpunkten zu gewährleisten, so daß heutzutage häufig eine Kombination von aktiven und passiven Maßnahmen eingesetzt wird.

[0015] Besonders bewährt hat sich die Kombination eines Oxidationskatalysators in Verbindung mit einem Partikelfilter. Dabei ist der Oxidationskatalysator vor dem Partikelfilter in der Abgasanlage angeordnet. Durch eine Nacheinspritzung

zung oder andere motorische Maßnahmen gelangen unverbrannter Kraftstoff und Kohlenmonoxid auf den Oxidationskatalysator und werden dort katalytisch zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt. Mit Hilfe der frei werdenden Reaktionswärme wird das Abgas und damit auch das nachgeschaltete Partikelfilter aufgeheizt. Ein solches System beschreibt zum Beispiel die GB 2 134 407 A. In Verbindung mit einer die Rußzündtemperatur senkenden, katalytischen Beschichtung des Filters oder von Kraftstoffadditiven kann die Menge der Nacheinspritzung von Kraftstoff reduziert und das Filter an jedem Betriebspunkt des Motors regeneriert werden.

[0016] Einen anderen Weg beschreibt die EP 0 341 832 B1. Sie beschreibt ein Verfahren zur Behandlung des Abgases von Schwerlastwagen. Das Abgas wird zuerst ohne Filtern über einen Oxidationskatalysator geleitet, um das in ihm enthaltene Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid zu oxidieren. Das Stickstoffdioxid enthaltende Abgas wird dann zum Verbrennen der auf einem nachgeschalteten Filter abgelagerten Partikel verwendet, wobei die Menge des Stickstoffdioxids ausreicht, um die Verbrennung der auf dem Filter abgelagerten Teilchen bei einer Temperatur von weniger als 400°C durchzuführen. Hiermit soll eine kontinuierliche Regeneration des Partikelfilters möglich sein, ohne daß eine periodische Nacheinspritzung von Kraftstoff zur Erhöhung der Abgastemperatur erforderlich ist.

[0017] Die EP 0 835 684 A2 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung des Abgases von Kleinlast- und Personenkraftwagen. Das Abgas wird gemäß diesem Verfahren über zwei hintereinandergeschaltete Katalysatoren geführt, von denen der erste das im Abgas enthaltene Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid oxidiert, welches Rußpartikel, die sich auf dem zweiten Katalysator abgelagert haben zu CO₂ oxidiert.

[0018] Die in den beiden letzten Patentschriften beschriebenen Verfahren setzen einen hohen Anteil von Stickoxiden im unbehandelten Abgas des Dieselmotors voraus. Das ist jedoch im allgemeinen nicht im ausreichenden Maße der Fall.

[0019] In einer Pressemitteilung vom 15. April 1999 wurde von PSA Peugeot Citroën für Dieselmotoren ein Partikelfiltersystem mit periodischer Regeneration des Partikelfilters durch Abbrennen der auf dem Filter abgelagerten Rußpartikel vorgestellt. Die auf dem Filter abgelagerten Rußpartikel verbrennen in der Gegenwart von Sauerstoff erst bei einer Temperatur von 550°C. Um die Regeneration des Partikelfilters auch während Betriebszuständen des Dieselmotors mit Abgastemperaturen von nur 150°C (zum Beispiel während Fahrten in der Stadt) zu gewährleisten, werden mehrere Maßnahmen getroffen. Zum einen wird die Abgastemperatur durch aktive Maßnahmen auf 450°C erhöht. Zum anderen wird dem Kraftstoff ein cerhaltiges Additiv zugesetzt, welches die natürliche Verbrennungstemperatur der Rußpartikel auf 450°C absenkt. Zur Erhöhung der Abgastemperatur auf 450°C wird während der Expansionsphase Kraftstoff in die Zylinder eingespritzt. Dieser Vorgang wird im folgenden als Nacheinspritzung bezeichnet. Durch die damit verbundene Nachverbrennung wird die Abgastemperatur um 200 bis 250°C angehoben. Zusätzlich erfolgt eine weitere Nachverbrennung unverbrannter Kohlenwasserstoffe, die aus der Nacheinspritzung resultieren, an einem vor dem Filter angeordneten Oxidationskatalysator. Dadurch erhöht sich die Abgastemperatur um weitere 100°C.

[0020] Nachteilig bei den bekannten Verfahren und Abgassystemen, die zur Absenkung der Rußzündtemperatur dem Kraftstoff ein Additiv zufügen, ist die Tatsache, daß sich das Additiv nach Regeneration des Partikelfilters in Form einer Asche, zum Beispiel Cerasche, im Filter ansammelt. Hinzu kommt eine Asche aus der Verbrennung des mit dem Abgas ausgetragenen Schmieröls (Ölasche). Cerasche und Ölasche bilden eine pulverförmige, flockige Zusammensetzung, die als Rückstand nach Verbrennung des Rußes im Filter verbleibt. Nach einer gewissen Betriebsdauer des Verbrennungsmotors können sich je nach Größe des Motors mehrere hundert Gramm der Asche im Filter ansammeln und den Abgasgegendruck erhöhen. Das Filter wird daher gewöhnlich nach einer längeren Betriebsdauer durch Waschen mit Wasser von dieser Asche befreit.

[0021] Vor dem Hintergrund des vorgestellten Standes der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verminderung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln im mageren Abgas von Verbrennungsmotoren anzugeben, welches einen verminderten Energiebedarf für die Regeneration des Rußfilters aufweist und zudem das Intervall zwischen zwei Waschungen des Filters zur Entfernung von akkumulierten Aschen verlängert. Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Partikelfilter für die Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren sowie ein Antriebsaggregat eines Kraftfahrzeugs aus einem Dieselmotor in Kombination mit dem Partikelfilter.

[0022] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Verminderung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Partikeln im mageren Abgas von Verbrennungsmotoren unter Verwendung eines Partikelfilters, wobei die Rußpartikel eine Rußzündtemperatur T_z aufweisen und das Partikelfilter von Zeit zu Zeit durch Anheben der Temperatur des Partikelfilters über die Rußzündtemperatur und Verbrennen der Rußpartikel regeneriert wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das Partikelfilter mit einer katalytischen Beschichtung versehen ist, die sowohl eine die Zündtemperatur T_z des Rußes vermindernde Komponente als auch eine Komponente für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen enthält, wobei die Temperatur des Filters bei Erreichen eines vorgebbaren Abgasgegendruckes durch Verbrennen von zusätzlichem Kraftstoff an der katalytischen Beschichtung auf die für die Zündung der Rußverbrennung notwendige Temperatur erhöht wird.

[0023] Unter einem Partikelfilter wird im Rahmen dieser Erfindung ein feinporöser, offenporiger Körper verstanden, der in der Lage ist, zum Beispiel die Rußpartikel im Abgas eines Dieselmotors mit einer Partikelgröße im Bereich zwischen 0,1 und 10 µm zu mehr als 80, bevorzugt mehr als 90%, mechanisch aus dem Abgasstrom herauszufiltern. Für das Verfahren eignen sich sogenannte Tiefenfilter aus keramischen Fasern oder Drahtgeflechten. Es können auch keramische oder metallische Schäume eingesetzt werden, sofern damit die erforderlichen Filtrationsgrade erzielbar sind. Bevorzugt werden sogenannte Wandflußfilter eingesetzt, mit denen Filtrationsgrade über 95% erhalten werden. Wandflußfilter sind wie gewöhnliche Wabenkörper für Autoabgaskatalysatoren aufgebaut. Die Filterkörper besitzen eine im allgemeinen zylindrische Gestalt und sind von einer Eintrittsstirnfläche zur Austrittsstirnfläche von Strömungskanälen für das Abgas durchzogen. Im Unterschied zu normalen Abgaskatalysatoren sind die Kanäle der Wandflußfilter an den Stirnflächen wechselseitig verstopft, so daß das Abgas bei seinem Weg von der Eintrittsstirnfläche zur Austrittsstirnfläche gezwungen ist, die porösen Kanalwände zu durchströmen. Hierbei werden die Rußpartikel aus dem Abgasstrom herausgefiltert.

[0024] Das Verfahren nutzt aktive und passive Maßnahmen, um den Partikelgehalt und auch die Konzentration von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid im Abgas eines Dieselmotors zu vermindern. Das Verfahren teilt sich in eine Filtrationsphase und eine Regenerationsphase auf, die zyklisch wiederholt werden. Während der Filtrationsphase werden

die Rußpartikel aus dem Abgasstrom herausgefiltert und auf dem Filter abgelagert. Gleichzeitig werden durch die oxidative Komponente der katalytischen Beschichtung Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe zu einem Großteil zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt. Wegen des geringen Gehaltes des Abgases an diesen oxidierbaren Abgaskomponenten reicht die bei der Umsetzung freiwerdende Exothermie nicht aus, um das Filter auf Regenerationstemperatur zu erwärmen. Mit zunehmender Rußablagerung erhöht sich der Abgasgegendruck des Filters und beeinträchtigt die Leistung des Verbrennungsmotors. Daher muß bei Erreichen eines vorgebbaren Abgasgegendruckes die Regeneration des Filters eingeleitet werden. Hierzu wird der Kohlenwasserstoffgehalt des Abgases durch Zuführung von zusätzlichem Kraftstoff erhöht. Der zusätzliche Kraftstoff verbrennt an der oxidativen Komponente der katalytischen Beschichtung und erhöht die Temperatur des Filters soweit, daß die Zündtemperatur $1\frac{1}{2}$ des Rußes überschritten wird und der Ruß abbrennt. Danach wird die Zuführung von zusätzlichem Kraftstoff gestoppt und die Filtrationsphase beginnt von neuem.

[0025] Durch die die Zündtemperatur des Rußes senkende Komponente der katalytischen Beschichtung des Partikelfilters wird für die Regeneration des Filters weniger zusätzlicher Kraftstoff verbraucht als ohne diese Komponente. Ein weiterer Vorteil ist die direkte Verbrennung des zusätzlichen Kraftstoffes auf dem Filter. Hierdurch wird weiterer Kraftstoff eingespart, der bei einem separaten, vor das Filter geschalteten Oxidationskatalysator, notwendig wäre, um den Oxidationskatalysator selbst und den eventuell langen Abgastrakt zwischen Oxidationskatalysator und Partikelfilter auf die Regenerationstemperatur des Filters zu erwärmen.

[0026] Ein weiterer Vorteil der Erfindung gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, die Rußzündtemperatur durch Kraftstoffadditive herabzusetzen, ist die Tatsache, daß sich keine Asche der Additive im Filter ansammeln kann. Es findet lediglich, wie auch bei den anderen Verfahren, eine Ablagerung von Ölasche statt. Das Wartungsintervall zur Entfernung solcher Aschen aus dem Filter durch entsprechende Spül- oder Waschvorgänge mit Wasser kann daher wesentlich gegenüber den Verfahren mit Kraftstoffadditiven verlängert werden. Wie entsprechende Versuche gezeigt haben, ist die katalytische Beschichtung des Filters gegenüber solchen Waschvorgängen beständig.

[0027] Zur Verminderung der Zündtemperatur des Rußes enthält die katalytisch aktive Beschichtung des Filters wenigstens eine Sauerstoff speichernde Komponente und zur Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen wenigstens eines der Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium, wobei die Sauerstoff speichernde Komponente wenigstens ein Material aus der Gruppe Ceroxid, Cer/Zirkon-Mischoxid und Manganoxid oder Mischungen davon aufweist. Bevorzugt wird ein mit Zirkonoxid stabilisiertes Ceroxid eingesetzt, welches 10 bis 30 Gew.-% Zirkonoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des stabilisierten Materials, aufweist.

[0028] Für die Erfindung sind besonders die thermisch stabilisierten, Sauerstoff speichernden Materialien gemäß der DE 197 14 707 A1 geeignet. Es handelt sich dabei um Sauerstoff speichernde Materialien mit hoher Temperaturstabilität auf der Basis von Ceroxid, die mindestens einen Stabilisator aus der Gruppe Praseodymoxid, Lanthanoxid, Yttriumoxid und Neodymoxid enthalten, wobei der oder die Stabilisatoren und gegebenenfalls Ceroxid in hochdisperser Form auf der spezifischen Oberfläche eines hochoberflächigen Trägermaterials aus der Gruppe Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Siliziumdioxid, Ceroxid und Mischoxiden davon, insbesondere auf dem schon genannten Cer/Zirkon-Mischoxid, vorliegen.

[0029] Es hat sich gezeigt, daß mehrkomponentige Beschichtungen des Partikelfilters synergistische Einflüsse auf die Senkung der Rußzündtemperatur haben. Während eine Beschichtung aus Ceroxid die Rußzündtemperatur nur etwa um 30 bis 40°C herabsetzt und bei einer Beschichtung aus reinem Manganoxid kaum eine Absenkung der Zündtemperatur feststellbar ist, bewirkt eine Mischung aus Ceroxid und Manganoxid eine Absenkung der Zündtemperatur um etwa 60 bis 70°C. Bevorzugt wird dabei eine Mischung im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 eingesetzt. Es können jedoch Mischungen mit Gewichtsverhältnissen zwischen Ceroxid und Manganoxid von 1 : 5 bis 5 : 1 verwendet werden. Eine weitere Absenkung der Zündtemperatur erhält man durch die Beimischung eines Erdalkalimetalloxids, insbesondere von Calciumoxid. Durch eine Beschichtung aus Ceroxid, Manganoxid und Calciumoxid im Gewichtsverhältnis von 4 : 4 : 2 konnte die Zündtemperatur der Rußpartikel zum Beispiel um 110°C herabgesetzt werden.

[0030] Zusätzlich zu den genannten Materialien kann die katalytische Beschichtung noch wenigstens ein oxidisches Trägermaterial aus der Gruppe aktives Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid und Zirkonoxid oder Mischoxide davon enthalten.

[0031] Für das Verfahren sind verschiedene Filtertypen geeignet, wie zum Beispiel Wandflußfilter, Filter aus keramischen Fasern oder keramische oder metallische Schäume sowie Filter aus Drahtgeflechten. Bevorzugt werden Wandflußfilter aus Siliciumcarbid, Cordierit oder Natriumzirkonphosphat eingesetzt. Bei diesen Filtern wird nur die Eintrittsseite mit der katalytischen Beschichtung versehen. Die Konzentration der Beschichtung liegt zwischen 20 und 150 g/l Filterkörper, während die Konzentration des oder der Platingruppenmetalle 0,5 bis 10 g/l Filterkörper beträgt.

[0032] Zur Einleitung der Regeneration des Partikelfilters kann der zusätzliche Kraftstoff dem Abgasstrom vor dem Partikelfilter zugefügt werden. Bevorzugt wird der für die Erwärmung des Partikelfilters benötigte zusätzliche Kraftstoff jedoch während der Expansionsphase in die Zylinder des Verbrennungsmotors eingespritzt. Durch die in den Zylindern ablaufende Nachverbrennung erhöht sich dabei die Abgastemperatur schon um etwa 150 bis 200°C. Bei der Nachverbrennung wird nicht der gesamte naheingespritzte Kraftstoff verbrannt, sondern es gelangt ein gewisser Anteil unverbrannter Kohlenwasserstoffe ins Abgas und wird direkt am Filter durch die oxidativen Komponenten der katalytischen Beschichtung verbrannt.

[0033] Das katalytisch beschichtete Filter ist in der Lage, einen großen Teil der vom Verbrennungsmotor emittierten Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und Wasser umzusetzen, so daß für die meisten Betriebsphasen des Verbrennungsmotors kein weiterer Katalysator zur Abgasreinigung notwendig ist. Zur weiteren Verbesserung der Umsetzungsraten für Kohlenmonoxid und für die Kohlenwasserstoffe kann dem Partikelfilter in einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung ein Oxidationskatalysator in motornaher Position vorgeschaltet werden, der so dimensioniert ist, daß er bei einer Nacheinspritzung von Kraftstoff für die Regeneration des Filters nur einen kleinen Teil des Kraftstoffs konvertiert, so daß der größte Teil des zusätzlichen Kraftstoffs auf das Filter gelangt und dort umgesetzt werden kann. Wichtige Einflußgrößen für die Auslegung dieses Oxidationskatalysators sind sein Volumen und sein Gehalt an katalytisch aktiven Komponenten. Diese beiden Einflußgrößen können vom Fachmann in einfacher Weise gemäß

dem angestrebten Zweck optimiert werden.

[0034] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren für die Abgasreinigung von Fahrzeugen mit Dieselantrieb eingesetzt. Das Antriebsaggregat eines solchen Kraftfahrzeug enthält für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Dieselmotor und eine Abgasreinigungsanlage mit einem Partikelfilter, wobei die Abgastemperatur des Motors zur Regeneration des Partikelfilters durch Nacheinspritzung von Kraftstoff in die Zylinder des Dieselmotors während der Expansionsphase erhöht werden kann. Das Partikelfilter dieses Antriebsaggregats ist mit der schon beschriebenen katalytischen Beschichtung versehen, die sowohl eine die Zündtemperatur T_z des Rußes vermindemde Komponente als auch eine Komponente für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen enthält. Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform dieses Antriebsaggregats enthält einen Oxidationskatalysator in motornaher Position vor dem Partikelfilter, der so dimensioniert ist, daß er bei Nacheinspritzung von Kraftstoff nur einen kleinen Teil des Kraftstoffs umsetzt. Dieser Oxidationskatalysator wird bevorzugt vor oder kurz hinter dem Turbolader in den Abgasstrang des Dieselmotors eingefügt. Er erreicht auf Grund seiner motornahen Position sehr schnell seine Betriebstemperatur und kann so einen Teil der CO und HC-Emissionen während des Kaltstarts vermindern. Wegen seines kleinen Volumens kann er aber die während einer Regeneration des Partikelfilters durch Nacheinspritzung zusätzlich eingebrachten und nicht vollständig verbrannten Kohlenwasserstoffe nicht mehr umsetzen, so daß der größte Teil des nacheingespritzten Kraftstoffs auf das Partikelfilter gelangt und dort durch Kontakt mit der Oxidationsfunktion der katalytischen Beschichtung verbrannt wird.

[0035] Zur Herstellung der katalytischen Beschichtung des Filters werden die beschriebenen, Sauerstoff speichernden Materialien zu einer bevorzugt wäßrigen Beschichtungssuspension verarbeitet. Die Filter werden dann auf der späteren Eintrittsseite für das Abgas unter Anwendung bekannter Verfahren mit dieser Suspension beschichtet. Die Suspension wird anschließend getrocknet und calciniert. Das oder die Platingruppenmetalle können dabei schon vor Anfertigung der Beschichtungssuspension auf dem Sauerstoff speichernden Material abgeschieden werden oder in Form löslicher Vorläuferverbindungen der wäßrigen Beschichtungssuspension zugefügt werden. Alternativ dazu können die Platingruppenmetalle auch erst nach Fertigstellung der Beschichtung durch eine nachträgliche Imprägnierung mit einer Lösung der Vorläuferverbindungen in die Beschichtung eingebracht werden. Nach erfolgter Imprägnierung muß der Filterkörper erneut getrocknet und calciniert werden.

[0036] Zur weiteren Erläuterung dienen die folgenden Beispiele und Fig. 1. Fig. 1 zeigt einen Querschnitt durch ein Wandflußfilter (1). Das Abgas tritt an der Eintrittsstirnfläche (2) des Filters ein und an der Austrittsstirnfläche (3) wieder aus. Das Filter ist von der Eintrittsstirnfläche zur Austrittsstirnfläche von parallelen Strömungskanälen (6) und (7) für das Abgas durchzogen, die von porösen Kanalwänden (4) begrenzt werden. Die Kanäle sind wechselseitig durch Stopfen (5) verschlossen. Die Kanäle (7) sind an der Eintrittsseite und die Kanäle (6) an der Austrittsseite verschlossen. Das Abgas tritt in die Kanäle (6) ein und wird gezwungen, durch die porösen Kanalwände in die benachbarten Kanäle (7) überzutreten. Das Filter ist eintrittsseitig mit der katalytischen Beschichtung belegt, das heißt die Beschichtung (8) befindet sich auf den Kanalwänden der Kanäle (6). Die Kanalwände der Kanäle (7) weisen keine Beschichtung auf.

[0037] In den folgenden Beispielen wird die Filtereingangstemperatur gemessen. Zu diesem Zweck ist in einen Strömungskanal (7) ein Thermoelement (9) von der Gasaustrittsseite des Filters von hinten bis an einen Verschlußstopfen (5) herangeführt.

Beispiel 1

[0038] Es wurde die Absenkung der Rußzündtemperatur durch verschiedene, katalytische Beschichtungen untersucht. Für die Untersuchungen wurden zylindrische Wandflußfilter entsprechend Fig. 1 aus Siliciumcarbid mit einer Zelldichte (Anzahl der Strömungskanäle pro Querschnittsfläche des Filters) von 31 cm^{-2} , einer Länge von 15,2 cm und einem Durchmesser von 14,4 cm (Volumen ca. 2,5 l) eingesetzt.

[0039] Die Beschichtungen enthielten Platin als oxidationsaktive Komponente. Die Beschichtungskonzentration betrug jeweils 50 g/l Filterkörper und die Platinkonzentration jeweils 5,3 g/l. Es wurden Beschichtungen aus stabilisiertem Ceroxid, Calciumoxid, Manganoxid und aus den Oxidmischungen Ceroxid/Manganoxid (1 : 1) und Ceroxid/Manganoxid/Calciumoxid (4 : 4 : 2) untersucht. Die oxidischen Materialien wurden zunächst durch Imprägnieren mit Hexachloroplatinsäure mit der notwendigen Menge Platin belegt, getrocknet und an Luft bei 500°C calciniert. Zur Beschichtung der Filterkörper wurden die katalysierten Oxidpulver in einer Menge Wasser suspendiert, die der zuvor ermittelten Wasseraufnahmekapazität der Filterkörper entsprach. Diese Suspensionen wurden sorgfältig gemahlen und dann über die Eintrittsstirnflächen der Filterkörper gegossen. Danach wurden die Filterkörper getrocknet und calciniert.

[0040] An den so präparierten Filtern wurde statt der Rußzündtemperatur die Filtereingangstemperatur bei Beginn des Rußabbrandes ermittelt. Zu diesem Zweck wurde ein Thermoelement (9, Fig. 1) von hinten in einen eingangsseitig verschlossenen Strömungskanal bis hinter den Verschlußstopfen geschoben. Außerdem wurde der Abgasgegendruck des Filters überwacht.

[0041] Jedes Filter wurde zunächst an einem 2,2 l Dieselmotor (mit Direkteinspritzung) bei definierten Betriebsbedingungen mit etwa 8 g Ruß beladen. Dann wurde die Regeneration des Filters durch Anreichern des Abgasstromes mit Kohlenwasserstoffen eingeleitet. Durch die Verbrennung dieser Kohlenwasserstoffe an der katalytischen Beschichtung des Filters stieg die Temperatur des Filters an. Gleichzeitig erhöhte sich durch die ansteigende Temperatur auch der Abgasgegendruck. Bei Erreichen einer bestimmten Filtereingangstemperatur setzte der Rußabbrand ein, was daran zu erkennen war, daß der Abgasgegendruck ein Maximum durchlief und dann auf den Wert vor Belegung des Filters mit Ruß zurückfiel. Die Filtereingangstemperatur zum Zeitpunkt des Durchlaufens des Maximums des Abgasgegendruckes wurde jeweils registriert und ist für die verschiedenen Filterbeschichtungen in der folgenden Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1

Filtereingangstemperaturen bei Beginn des Rußabbrandes

Beschichtung 50 g/l	Filtereingangstemperatur [°C]
Ohne	585
Pt/CeO ₂	550
Pt/MnO ₂	580
Pt/CeO ₂ MnO ₂ 1:1	520
Pt/CeO ₂ MnO ₂ CaO 4:4:1	470

Beispiel 2

[0042] An dem mit Pt/CeO₂ belegten Filter wurde zusätzlich die Umsetzung für Kohlenmonoxid CO, Kohlenwasserstoffe HC und Stickoxide NO_x sowie sein Filtrationswirkungsgrad für Partikel PM in einem MVEG-Test ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die zweite Zeile von Tabelle 1 zeigt die Rohemissionen des Motors. Zeile 3 gibt die Emissionen nach Partikelfilter wieder und Zeile 4 enthält die sich daraus errechnenden Umsetzungsgrade für diese Schadstoffe.

Tabelle 1

	CO [g/km]	HC [g/km]	NO _x [g/km]	PM [g/km]
Rohemission	2,033	0,291	0,493	0,118
Mit Partikelfilter	0,3	0,072	0,463	0,005
Schadstoffumsatz [%]	85	75	6	96

[0043] Mit dem gemäß der Erfindung katalysierten Partikelfilter gelingt es, sowohl Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und auch die Rußpartikel in beträchtlicher Weise zu reduzieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln im mageren Abgas eines Verbrennungsmotors unter Verwendung eines Partikelfilters, wobei die Rußpartikel eine Rußzündtemperatur T_z aufweisen und das Partikelfilter von Zeit zu Zeit durch Anheben der Temperatur des Partikelfilters über die Rußzündtemperatur und Verbrennen der Rußpartikel regeneriert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Partikelfilter mit einer katalytischen Beschichtung versehen ist, die sowohl eine die Zündtemperatur T_z des Rußes vermindernde Komponente als auch eine Komponente für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen enthält, wobei die Temperatur des Filters bei Erreichen eines vorgebbaren Abgasgegendruckes durch Verbrennen von zusätzlichem Kraftstoff an der katalytischen Beschichtung auf die für die Zündung der Rußverbrennung notwendige Temperatur erhöht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verminderung der Zündtemperatur des Rußes wenigstens eine Sauerstoff speichernde Komponente und zur Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen wenigstens eines der Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium in der katalytischen Beschichtung vorliegen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoff speichernde Komponente wenigstens ein Material aus der Gruppe Ceroxid, Cer/Zirkon-Mischoxid und Manganoxid oder Mischungen davon enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung zusätzlich ein Erdalkalimetalloxid enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung zusätzlich wenigstens ein oxidisches Trägermaterial aus der Gruppe aktives Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid und Zirkonoxid oder Mischoxide davon enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung in einer Konzentration von 20 bis 150 g/l Filterkörper vorliegt und die Konzentration des oder der Platingruppenmetalle 0,5 bis 10 g/l Filterkörper beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Partikelfilter um ein Wandflußfilter aus Siliciumcarbid, Cordierit oder Natriumzirkonphosphat handelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß nur die Eintrittsseite des Wandflußfilters mit der katalytischen Beschichtung versehen ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Erwärmung des Partikelfilters benötigte zusätzliche Kraftstoff dem Abgasstrom vor dem Partikelfilter zugefügt wird. 5
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Erwärmung des Partikelfilters benötigte zusätzliche Kraftstoff während der Expansionsphase in die Zylinder des Verbrennungsmotors eingespritzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, daß dem Partikelfilter ein Oxidationskatalysator in motornaher Position vorgeschaltet ist, der so dimensioniert ist, daß er nur einen kleinen Teil des zusätzlich eingespritzten Kraftstoffs konvertiert. 10
12. Partikelfilter für die Verminderung von Rußpartikeln im mageren Abgas von Verbrennungsmotoren, welche eine Zündtemperatur T_z aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß das Partikelfilter mit einer katalytischen Beschichtung versehen ist, die sowohl eine die Zündtemperatur T_z des Rußes vermindernde Komponente als auch eine Komponente für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen enthält. 15
13. Partikelfilter nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verminderung der Zündtemperatur des Rußes wenigstens eine Sauerstoff speichernde Komponente und zur Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen wenigstens eines der Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium in der katalytischen Beschichtung vorliegen.
14. Partikelfilter nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoff speichernde Komponente wenigstens ein Material aus der Gruppe Ceroxid, Cer/Zirkon-Mischoxid und Manganoxid oder Mischungen davon enthält. 20
15. Partikelfilter nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung zusätzlich ein Erdalkalimetalloxid enthält.
16. Partikelfilter nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung zusätzlich wenigstens ein oxidisches Trägermaterial aus der Gruppe aktives Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid und Zirkonoxid oder Mischoxide davon enthält. 25
17. Partikelfilter nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytischen Beschichtung in einer Konzentration von 20 bis 150 g/l Filterkörper vorliegt und die Konzentration des oder der Platingruppenmetalle 0,5 bis 10 g/l Filterkörper beträgt. 30
18. Partikelfilter nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Partikelfilter um ein Wandflußfilter aus Siliciumcarbid, Cordierit oder Natriumzirkonphosphat handelt.
19. Partikelfilter nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß nur die Eintrittsseite des Wandflußfilters mit der katalytischen Beschichtung versehen ist.
20. Antriebsaggregat für ein Kraftfahrzeug enthaltend einen Dieselmotor und eine Abgasreinigungsanlage mit einem Partikelfilter, wobei die Abgastemperatur des Motors zur Regeneration des Partikelfilters durch Nacheinspritzung von Kraftstoff in die Zylinder des Dieselmotors während der Expansionsphase erhöht werden kann, dadurch gekennzeichnet, daß das Partikelfilter mit einer katalytischen Beschichtung versehen ist, die sowohl eine die Zündtemperatur T_z des Rußes vermindernde Komponente als auch eine Komponente für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen enthält. 35
21. Antriebsaggregat nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß dem Partikelfilter ein Oxidationskatalysator in motornaher Position vorgeschaltet ist, der so dimensioniert ist, daß er bei Nacheinspritzung von Kraftstoff nur einen kleinen Teil des Kraftstoffs konvertiert. 40

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

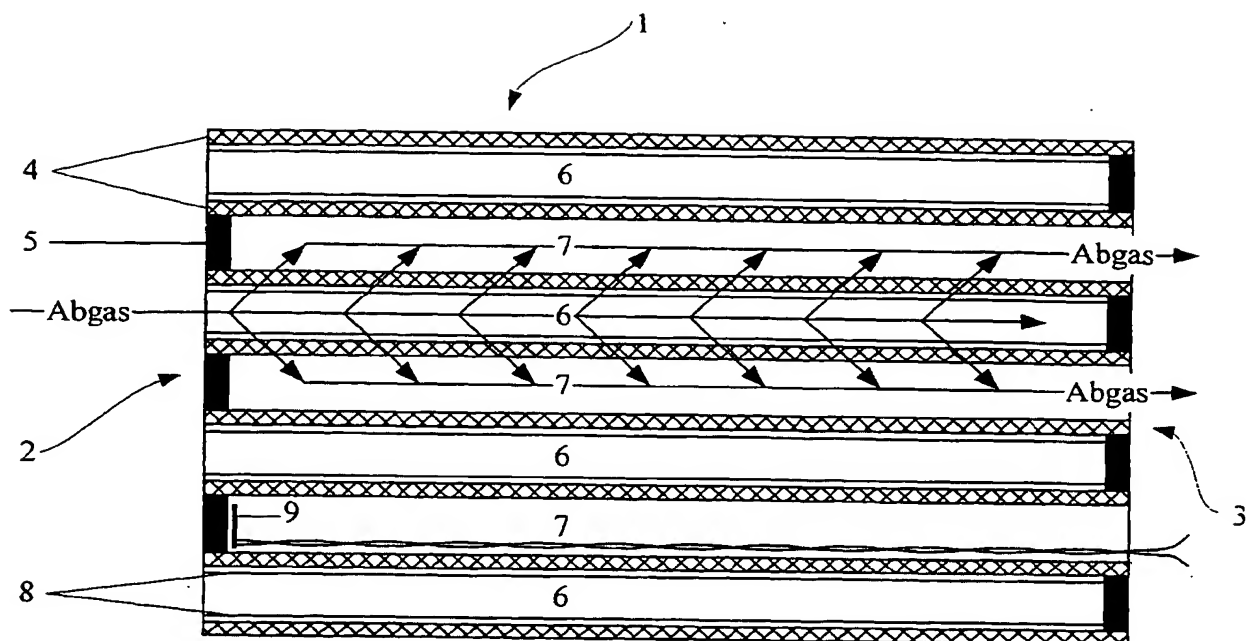
45

50

55

60

65

**Figur 1**